

FACHWISSEN SCHADENSANALYSE VON ELASTOMERBAUTEILEN

Ein Angebot des

O RING
PRÜFLABOR
RICHTER

PRÜFEN BERATEN ENTWICKELN

Quelle: www.o-ring-prueflabor.de

Stand der Information: 09/2021

Dichtungsversagen bei tiefen Temperaturen – Es liegt nicht immer am Werkstoff!

Autoren:

Dipl.-Ing. Bernhard Richter,

Dipl.-Ing. (FH) Ulrich Blobner

1. Einordnung und Häufigkeit des Schadensbildes

Dichtungsausfälle in der Kälte, das heißt bei Temperaturen oberhalb der unteren Auslegungstemperatur, stellen für bestimmte Anwender ein häufiges Problem bzw. eine permanente Herausforderung dar. Diese Art von Ausfällen kann immense Kosten bei der Fehlerbehebung auslösen. Auch wenn dabei praktisch fast nie eine Dichtung zu Schaden kommt, gehört diese Thematik zum Themenbereich „Ausfallursachen von Dichtungen und deren Prävention“.

Durch tiefe Temperaturen verursachte Ausfälle werden dem dritten Hauptschadensmechanismus („Mechanisch/physikalische Einwirkungen“) und darin der Untergruppe („Physikalische Überbeanspruchung“) zugeordnet.

1. Medien
2. Temperatur / Alterung
- ▶ **3. Mechanisch / physikalische Einwirkungen**
4. Herstellungsfehler

Dieser Schadensmechanismus schlägt sich zwar nicht direkt in der Statistik der Schadensanalyse nieder, ist aber bezüglich Häufigkeit und Fehlerkosten von sehr hoher praktischer Relevanz und ein Dauerthema in der anwendungstechnischen Beratung. Schließlich führte dieser Ausfallmechanismus zu einem der spektakulärsten und dramatischsten Dichtungsschäden in den letzten 40 Jahren mit einem wirtschaftlichen Schaden von mehreren Milliarden US-Dollar, nämlich der Explosion der Challenger-Raumfähre während des Startes im Jahr 1986.

2. Fachliches Hintergrundwissen zum Schadensbild

Für den Anwender von Elastomeren ist das rezepturspezifische Wissen über das Werkstoffverhalten seiner Dichtungen in den Temperaturrandbereichen von großer Bedeutung. Im oberen Temperaturbereich geht es v.a. um Alterung, chemische Prozesse und irreversible Veränderungen in der Polymerstruktur. Im Tieftemperaturbereich treten physikalische, reversible Prozesse in den Fokus. Da die Zustandsänderung in der Kälte jederzeit durch Temperaturerhöhung wieder umkehrbar ist, verwenden wir nicht den häufig anzutreffenden Begriff der *Kältebeständigkeit*. Dieser kann fälschlicherweise – analog zur Hitzebeständigkeit – als eine Aussage über die Zerstörungsneigung eines Werkstoffes missverstanden werden. Ein Elastomer ist – falls es keine Stoßbeanspruchung erfährt – bei -20°C genauso „beständig“ wie bei -120°C . Deswegen bevorzugen wir stattdessen den Begriff der *Kälteflexibilität*.

Die Reversibilität stellt für den Schadensanalytiker ein Problem dar, da er nicht wie meist üblich bleibende Schäden begutachten kann, sondern den Schaden theoretisch nachvollziehen muss. Dem Analytiker bleibt lediglich die praktische Möglichkeit durch Laborversuche Aussagen über das Kälteverhalten des ausgefallenen Werkstoffes zu bekommen oder den Schadensfall nachzustellen.

2.1 Häufige Probleme bei der Auslegung von Dichtungen in Tieftemperaturanwendungen

Die Dichtungsauslegung im Tieftemperaturbereich erfordert viel Erfahrung und Elastomerfachwissen. Die folgende Auflistung benennt die häufigsten Problembereiche:

- Jedes Elastomer friert bei einer bestimmten Temperatur ein und verliert sein Rückstellverhalten. Besonders schwierig wird die Auswahl von Dichtungswerkstoffen unterhalb einer Anwendungstemperatur von -30°C .
- Fast innerhalb jeder Elastomerfamilie wie z.B. NBR, EPDM oder FKM, gibt es sehr große Rezepturunterschiede bezüglich des Einfrierverhaltens.
- Informationen zur Tieftemperaturgrenze auf Werkstoffdatenblättern sind ohne Angabe von genormten Kälteprüfverfahren nicht aussagefähig und belastbar.
- Die unterschiedlichen Arten der Beanspruchungen bei tiefen Temperaturen bezüglich Druck- und Spaltänderungen können bei derselben Dichtung Unterschiede in der Leckage-Temperatur von bis zu 20 Kelvin erklären.
- Teilweise wird nicht klar genug zwischen Auftraggeber und Lieferant kommuniziert, ob sich die genannten unteren Temperaturgrenzen nur auf Lagerung oder eine Dichtheitsfunktion beziehen.

- Die Bedeutung des Einbauraumes von Dichtungen wird in der Regel unterschätzt. Oberflächenbeschaffenheit der Dichtflächen, Durchmesserspiel und der Verformungsgrad der Dichtung können bei schlechter Ausführung das berühmte „Zünglein an der Waage“ sein, das zu einer deutlich verfrühten Leckage in der Kälte führt.
- Die Alterung der Dichtung durch die Betriebsbedingungen kann zu einer Verschlechterung der unteren Temperatureinsatzgrenze führen, ebenso wie ein Schwund durch die Extraktion von Weichmachern.
- Die Möglichkeiten einer FEA-Simulation zur Klärung des Dichtungsverhaltens in der Kälte werden praktisch kaum genutzt.
- Und schließlich sind die meisten kälteflexibleren Mischungen (deutlich) teurer als Standardmischungen.

Diese Vielfalt an Einflussmöglichkeiten – die einigen Dichtungsanwendern gar nicht bewusst ist – macht schnell klar, dass es leicht zu Problemen mit der Dichtheit in der Kälte kommen kann.

2.2 Besonderheiten beim Kälteverhalten von Polymeren (Glasübergang, Kristallisation)

Kühlt man Elastomere stetig ab, kann man feststellen, dass das Material von einem elastischen erst in einen zähen, lederartigen und schließlich in einen *glasartigen Zustand* wechselt. Die Lage und Breite dieses Übergangsbereiches ist für jede Elastomermischung individuell verschieden.

Durchläuft ein Werkstoff diesen Übergangsbereich spricht man von einem „Einfrieren“ des Materials. Auf molekularer Ebene sind im Glaszustand die Makro-Brownsche-Bewegung (bezieht sich auf die thermische Beweglichkeit ganzer Makromoleküle) und Mikro-Brownsche Bewegung (bezieht sich auf die Beweglichkeit von Seitenketten und Segmenten der Makromoleküle) eingefroren. Der Übergang eines Werkstoffes von der Gummielastizität bzw. der Entropieelastizität in den Glaszustand bzw. in die Energieelastizität wird häufig mit der sogenannten Glasübergangstemperatur T_g beschrieben. Da sich diese Temperatur noch im Übergangsbereich zum eigentlichen Glaszustand befindet, ist dies häufig eine Grenztemperatur, bei der eine Dichtung gerade noch funktioniert. Diese Grenztemperatur wird am besten mit der DSC-Prüfung (siehe Kap. 5.1) ermittelt, welche auf einem kalorimetrischen Messprinzip beruht und damit den thermodynamischen Zustand der Moleküle ausgezeichnet beschreiben kann. **Tab. 1** zeigt, wo diese Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Rezepturaufbaus und der Polymerfamilie liegen kann. Dies erklärt anschaulich, warum sich Anwender oft mit der richtigen Werkstoff- bzw. Rezepturauswahl schwertun.

Basispolymer	Anzahl gemessener Proben	Maximal an einer Probe gemessener Wert [°C]	Minimal an einer Probe gemessener Wert [°C]	Spannweite („range“) [Kelvin]
NBR	34	-19	-73	54
EPDM	54	-45	-64	19
AEM	22	-32	-44	12
HNBR	45	-13	-46	33
FKM	35	-5	-46	41
FVMQ	20	-65	-68	3

Tab. 1: DSC-Glasübergangstemperaturen unterschiedlicher Polymerfamilien, ermittelt im O-Ring Prüflabor: Innerhalb derselben Polymerfamilie kann die Glasübergangstemperatur je nach Rezepturaufbau sehr unterschiedlich sein, bei NBR beträgt die Spannweite sogar mehr als 50 Kelvin.

Bei manchen Elastomeren kann zusätzlich der Effekt einer *Kältekristallisation* auftreten, der zu einer weiteren Versteifung des Materials führt. Auch wenn die Elastomere allgemein als amorph charakterisiert sind, können sich doch innerhalb von begrenzten Bereichen mancher Polymere kristalline Sequenzen bilden, welche ähnliche Auswirkungen wie der Glaszustand auf die Dichtung haben. Molekular betrachtet kommt es durch die entstehenden kristallinen Bereiche zu einer Behinderung der Mikro-Brownschen-Bewegung, d.h. die Seitenketten und Kettenteile verlieren ihre Beweglichkeit. Die Kältekristallisation ist ebenso ein reversibler Vorgang, der durch Dynamik oder Wärme wieder rückgängig gemacht werden kann. „Am stärksten ausgeprägt ist die Neigung zur Kristallisation bei dem noch nicht verarbeiteten Polymerisat, etwas weniger stark bei den daraus hergestellten Mischungen und am geringsten bei den Vulkanisaten. Einige Mischungsbestandteile, wie manche Weichmacher und Harze, können – allerdings in Abhängigkeit von der Mischungsrezeptur – die Kristallisationsneigung relativ stark beeinflussen.“¹

Dieser Effekt der Kristallisation wird meist im Zusammenhang mit NR und CR beschrieben, was aber für den klassischen Dichtungsanwender weniger von Bedeutung ist und eher für den Verarbeiter zum Problem werden kann. Praxisrelevanter für Dichtungsanwender ist die Kältekristallisation aber bei bestimmten EPDM- und HNBR-Rezepturen. So können ein hoher Ethylengehalt (z.B. 70%) bzw. lange Ethylensequenzen in der Polymerkette kristalline Sequenzen bilden, die zwischen 0°C und 80°C aufschmelzen und damit erst oberhalb dieses Temperaturbereiches ihre negative Auswirkung auf das Rückstellverhalten verlieren.² Vergleichbare Effekte gibt es auch beim HNBR.³

Die Versteifung durch Kältekristallisation setzt also bei höheren Temperaturen ein als die Versprödung durch den Glasübergang. Kristallisationsvorgänge sind außerdem nicht so schlagartig wie der Glasübergang, sondern benötigen längere Zeiträume. „Der (scheinbare) Endpunkt der Kristallisation kann je nach Lagerungsbedingungen in wenigen Minuten oder auch erst nach Monaten erreicht werden. Durch eine zusätzliche Verformung der Elastomerprobe während der Lagerung wird die Kristallisationsgeschwindigkeit bei bestimmten Elastomeren stark erhöht. Diese Erscheinung wird als Dehnungskristallisation bezeichnet, die auch bei einer Umgebungstemperatur von (23 ± 2) °C möglich ist.“⁴ Die Kristallisation ist außerdem stark abhängig von der Temperatur. So hat bspw. CR seine maximale Kristallisationsgeschwindigkeit bei -10°C, NR bei -25°C und Dimethyl-Silikon-Kautschuk bei -55°C.⁵

„Wegen der nur teilweisen Kristallisation der Elastomere kommt es u.a. nur zu einer Versteifung des Materials, nicht jedoch zu einer Versprödung.“⁶

¹ KEMPERMANN, Th.: Baypren Chloropren-Kautschuk (CR) (Kap. 2) in: Bayer AG (Hrsg.): Handbuch für die Gummi-Industrie, Leverkusen, 1991, S. 51

² Vgl. ARLANXEO Handbook of synthetic rubber, Hüthig Verlag, 2020, S. 96, Fig. 8

³ Vgl. MAGG, H.: Werkstoff auf Basis von hydriertem Nitrilkautschuk (HNBR): Polymerstruktur und Tieftemperatureigenschaften in: KGK, 59. Jg., Heft 11, 2006, S. 596-603

⁴ DIN 53545 (Ausgabe 2016-12): Prüfung von Kautschuk und Elastomeren – Bestimmung des Verhaltens von Elastomeren bei tiefen Temperaturen (Kälteverhalten) – Grundlagen und Prüfverfahren, S. 8

⁵ Vgl. Ebd., S. 8, Tab.1

⁶ Ebd., S. 8

2.3 Verschiedene Beanspruchungsarten von Dichtungen bei tiefen Temperaturen

Zur Ermittlung realistischer Tieftemperaturgrenzen muss zunächst definiert werden, wie die Beanspruchung der Dichtung in der Kälte tatsächlich aussieht. Hierzu kann man nach drei verschiedenen Belastungsgruppen unterscheiden.

2.3.1 Statisches, druckloses Dichtsystem (ohne Druck – und Spaltänderung)

Diese Beanspruchung stellt für statische Abdichtungen die häufigste Art dar. Sie ist im Wesentlichen drucklos, entsprechende Dichtheitsprüfungen finden in der Regel bei ca. 1 bar Innendruck statt, und es treten keine Spaltänderungen auf. Die Dichtwirkung ist ausreichend solange noch Kontakt zwischen Dichtung und Gegenfläche besteht. Die Kontaktkräfte spielen bei dieser Dichtungsart eine untergeordnete Rolle. Das entscheidende Kriterium für die Dichtungsfunktion ist nicht die Flexibilität bzw. Elastizität der Dichtung, sondern der physikalische Kontakt bzw. ein tolerierbarer Mindestspalt zwischen Dichtung und Gehäuse. Dieser Dichtspalt darf nicht mehr als wenige μm betragen. Bei Dichtungen im Niederdruckbereich (< 2 bar) reicht schon der reine Kontakt der Dichtung mit der Dichtfläche gegen eine Leckage.

Es ist aber anzumerken, dass bei einer kältebedingten Versprödung eine Druckaktivierung der Dichtung nicht bzw. kaum möglich ist.

Entsprechende Dichtheitstests bei DuPont⁷ ließen erkennen, dass im vorliegenden Beanspruchungsfall eine Gasdichtheit von 10-15 Kelvin unterhalb des TR10-Wertes möglich ist. Wurde anstelle des TR10-Wertes ein Kälte-DVR gemessen, so kann bei dieser Beanspruchungsart noch eine Gasdichtheit 10-15 Kelvin unterhalb der Temperatur erreicht werden, bei welcher der Kälte-DVR 80% beträgt. Dies stellt vermutlich die häufigste Beanspruchungsart einer statischen Dichtung dar, zum Beispiel als Gehäuseabdichtung eines Elektronikbauteils.

2.3.2 Statisches Dichtsystem mit konstantem Druck (ohne Druck – und Spaltänderung)

Bei dieser Beanspruchungsart wird eine statisch eingesetzte Dichtung im flexiblen Zustand einem konstanten Druck von min. 50 bar ausgesetzt, also druckaktiviert und dann stark abgekühlt. In der Kälte erfährt sie keine Druck- oder Spaltänderungen. Als Funktionskriterium muss die Dichtung noch anliegen, so dass die Dichtflächenpressung aufrecht erhalten bleibt.

In diesem Fall sind Dichtheiten bis mehr als 20 Kelvin unterhalb des TR10-Wertes möglich (siehe **Tab. 2**). Das ist ein typisches Beispiel für eine statischen O-Ring Abdichtung eines Gastanks, der bei Raumtemperatur gefüllt wird und dann anschließend unter Druck abgekühlt wird.

2.3.3 Dynamisches oder statisches Dichtsystem (mit Druck – und/oder Spaltänderung)

Dieser Fall stellt die größte Herausforderung an ein Dichtsystem dar. Als Funktionskriterium muss neben dem Anliegen der Dichtung immer noch ein Rest an Elastizität vorhanden sein, damit die Dichtung einer Spaltänderung in angemessener Zeit folgen kann. „Die bewegte Grenzfläche bei dynamischen Abdichtungen ist meist eine zylindrische Oberfläche rotierender

⁷ CORRADO, L. und BOWERS, S.: Viton fluoroelastomer in modern automotive fuel systems in: Proceedings. International Symposium on Automotive Technology & Automation (ISATA), 29th Volume, Issue Vol.1, 1996, S. 571-602

oder axialbewegter Maschinenteile, also eine Welle, ein Kolben oder eine Stange.⁴⁸ Bei dynamischen Dichtsystemen haben dann in der Kälte das auftretende Spaltmaß und die Oberflächengüte, insbesondere auch die Oberflächenstruktur einen erheblichen Einfluss auf die untere Funktionsgrenze. Als typische Spaltbewegungen werden Werte von max. 0,02 mm eingestuft verbunden mit Oberflächenstrukturen in Umfangsrichtungen. In der Anwendungspraxis hat sich der TR10-Wert als untere Grenztemperatur bewährt. Dies findet sich beispielsweise in Testergebnissen bestätigt, die von JAMES WALKER & Co. Ltd. veröffentlicht wurden, siehe **Tab. 2**.

	Beanspruchungsart	HNBR LT [°C]	FKM LT [°C]	FKM ULT [°C]
TR10-Wert		-36	-31	-40
	Druckbeaufschlagung vor Abkühlung (Beanspruchung Kap. 2.3.2)	-53	-54	-55
Dichtheit bis min.	Druckbeaufschlagung nach Abkühlung mit 50 bar (Beanspruchung Kap. 2.3.3)	k. A.	-31	-41
	Druckbeaufschlagung nach Abkühlung mit 100 bar (Beanspruchung Kap. 2.3.3)	-41	-31	-41
	Druckbeaufschlagung nach Abkühlung mit 175 bar (Beanspruchung Kap. 2.3.3)	k. A.	-40	-45

Tab. 2: Ergebnisse von Tieftemperaturdichtheitsprüfungen mit unterschiedlichen Beanspruchungsarten an speziellen besonders kälteflexiblen Elastomercompounds⁹

Liegt kein TR10-Wert vor, kann bei dieser Beanspruchungsart in vielen Fällen noch eine Dichtheit bis zu der Temperatur erreicht werden, bei welcher der Kälte-DVR 80% beträgt bzw. bis zu einer Temperatur 5-10K oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g (nach DSC). Ein Beispiel dazu sind Stangendichtungen z.B. von Baggerzylindern oder die statischen O-Ringe der dazugehörigen Dichtbuchsen.

2.4 Wichtige weitere Einflussfaktoren auf die Dichtheit in der Kälte

Besonders mit Hilfe der TR10-Werte lassen sich realistische Grenztemperaturen für Dichtungen ermitteln. Allerdings darf man dabei nicht übersehen, dass es verschiedene Einflussgrößen bezüglich Einbauraum und Beanspruchung gibt, die diese möglichen Tieftemperaturgrenzen erheblich nach oben verschieben können, wie zum Beispiel beim Challenger Unglück 1986. Dort waren es v.a. die untypisch hohen Spaltänderungen, das heißt der Einbauraum, die erklären können, warum die O-Ringe bei ca. 20 Kelvin oberhalb des TR10-Wertes undicht wurden.

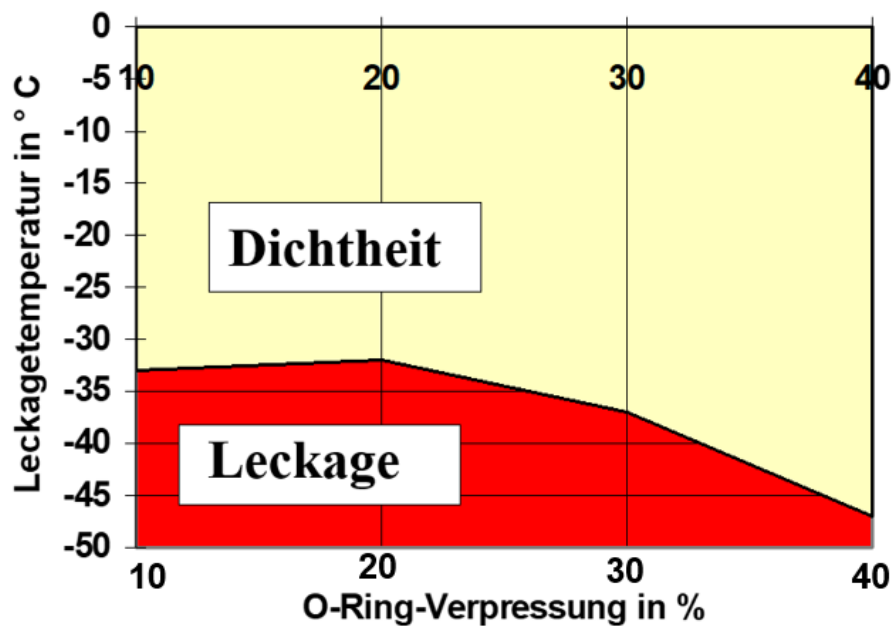
2.4.1 Höhe der Verpressung (Verformungsgrad)

Eine hohe Verpressung, d.h. ein hoher Verformungsgrad eines O-Rings oder einer kompakten Dichtung, erzeugt neben einer verlängerten Anlagenbreite der Dichtung an den Dichtflächen

⁸ MÜLLER, Heinz K. und NAU, Bernard S.: Grundbegriffe der Dichtungstechnik (Kapitel 1), S. 2, Onlinepublikation: http://www.fachwissen-dichtungstechnik.de/PDFs_01_2020_mit_PW/fw-dt_Kapitel01_01_20.pdf (zuletzt aufgerufen am 14.07.2021)

⁹ Quelle der Daten: JAMES WALKER & Co. Ltd. (Hrsg.): Low Temperature Sealing Capability of O-rings: The Relationship between Laboratory Tests and Service Performance, Technical Paper, 2012, S.14, Fig.15, Artikel online verfügbar (zuletzt aufgerufen am 18.08.2021: https://www.jameswalker.biz/cn/pdf_docs/129-low-temperature-sealing-capability-of-o-rings-the-relationship-between-laboratory-tests-and-service-performance)

progressiv wachsende innere Spannungen im Kern der Dichtung. Was Praktikern der Dichtungstechnik schon lange bekannt war, wurde von der BAM¹⁰ in Berlin mittels Tieftemperaturtest Anfang der 1990er Jahren wissenschaftlich nachgewiesen und bestätigt, siehe **Abb. 1**.



Der Versuch wurde an einem FPM-O-Ring(42 x 5) in einer Flanschabdichtung durchgeführt.

Abb. 1: Einfluss der Verpressung auf die untere Grenztemperatur der Dichtheit (Beanspruchungsart Kap. 2.3.1)

Die dargestellten Verpressungswerte von 40% sind an O-Ringen für Flanschabdichtungen durchaus realisierbar, auch wenn das über die Empfehlungen der ISO 3601-2 hinausgeht. Zur materialtechnischen Absicherung werden allerdings Druckverformungstests bei theoretisch maximaler Verformung und maximaler Hochtemperaturgrenze empfohlen, um eine mögliche Anfälligkeit der O-Ringe für Spannungsrisse zu untersuchen. Dazu sollten Werkstoffe mit einer Reißdehnung von mindestens 200% eingesetzt werden, damit die maximale lokale Dehnung im Kern senkrecht zur Verpressung auch nicht bei erhöhten Temperaturen an eine kritische Grenze für Spannungsrisse kommt.

2.4.2 Höhe der Spaltänderung bei tiefen Temperaturen

Betrachtet man das zeitabhängige Rückstellverhalten eines O-Rings bei tiefen Temperaturen, lässt sich sehr eindrücklich die kontinuierliche Verschlechterung des Rückstellpotentials erkennen, siehe **Abb. 2**.

¹⁰ WEISE, H.P.; KOWALEWSKY, H. und WENZ, R.: Behaviour of elastomeric seals at low temperature, Vortrag auf der PATRAM'92: 10. international symposium on the packaging and transportation of radioactive materials; Yokohama (Japan); 13-18 Sep 1992, Report Number INIS-JP—018, S. 491-498, 1993 (Link zum Abstract des Artikels: <https://inis.iaea.org/search/searchsinglerecord.aspx?recordsFor=SingleRecord&RN=25030720> zuletzt aufgerufen am 18.08.2021)

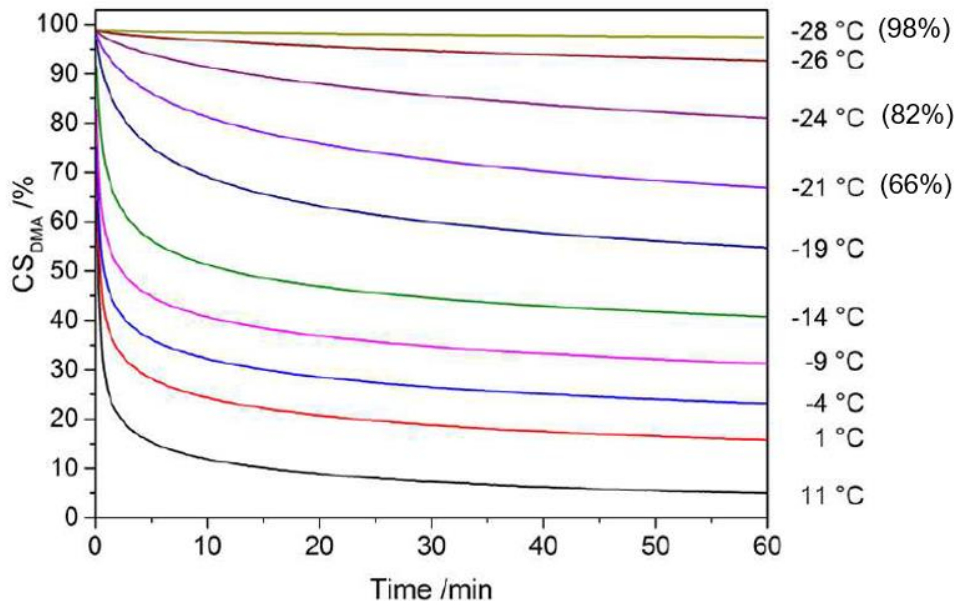


Abb. 2: Rückstellverhalten eines FKM-Werkstoffes bei tiefen Temperaturen, ermittelt über eine DVR-Prüfung (CS = compression set in %) bei tiefen Temperaturen mithilfe einer Dynamisch-mechanischen Analyse (DMA)¹¹

Geht man von einem O-Ring mit 3,53 mm Schnurstärke aus, der um 20% (0,71mm) verpresst ist, so bedeutet das, dass dieser bei -28°C noch 0,014 mm Rückstellvermögen besitzt, bei -24°C noch 0,128 mm und bei -21°C noch 0,241 mm. Damit entscheidet letztlich die Höhe der Spaltbewegung, bei welcher Temperatur der O-Ring undicht werden wird. Die Verantwortung des Konstrukteurs ist es also, diesen Einfluss zu minimieren.

2.4.3 Oberflächenstruktur der Dichtfläche

Sucht man nach Empfehlungen für die Oberflächenausführung von Dichtflächen, so trifft man primär auf Vorgaben für Ra- und Rz-Werte, z.B. in der ISO 3601-2. Das Thema der durch das Fertigungsverfahren erzeugten Oberflächenstruktur findet sich allenfalls nachgeschaltet bzw. im „Kleingedruckten“. Dies täuscht über die große praktische Bedeutung hinweg, welche die Oberflächenstruktur haben kann. Querstrukturen zur Umfangsrichtung, siehe **Abb. 3**, können zu einer deutlich verfrühten Unterwanderung von Dichtungen bei tiefen Temperaturen führen.

¹¹ WOLFF, Dietmar; JAUNICH, Matthias; PROBST, Ulrich und NAGELSCHMIDT, Sven: Understanding the long-term behavior of sealing systems and neutron shielding material for extended dry cask storage Vortrag auf der: PSAM 12 - Probabilistic safety assessment and management (Proceedings), Honolulu, Hawaii, USA, Juni 2014 (Link zum Abstract, zuletzt aufgerufen am 06.09.2021: <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/docId/32072>)



Abb. 3: Ungünstige Oberflächenstruktur an der Dichtfläche eines Kunststoffbauteiles, durch die Riefen kann es zu einem frühzeitigen Überblasen kommen

2.4.4 Quellung und Extraktion

Bekannt ist, dass sich die Quellung einer Dichtung positiv auf das Kälteverhalten auswirkt: Sie wird weicher und die Glasübergangstemperatur verschiebt sich nach unten, zusätzlich erhöht die Quellung die Dichtflächenpressung. In einer Untersuchung der Firma DuPont wurde dieser Effekt für verschiedene FKM-Polymer Typen untersucht:

FKM-Polymer Typ	TR 10 [°C]	Ungequollen: Dichte bis [°C]	Gequollen in Tankstellenkraftstoff: Dichte bis [°C]	Gequollen in Fuel C: Dichte bis [°C]
VITON®				
GLT	-30	-43	-47	-54
GFLT	-24	-36	-41	-44
AL	-18	-33	-37	-40
A	-16	-31	-33	-39
B	-13	-26	-32	-37
F	-6	-25	-27	-29

Tab. 3: Einfluss der Quellung auf die untere Grenztemperatur bei O-Ringen¹²

In dem gezeigten Beispiel hat sich die Tieftemperaturgrenze durch Quellung um bis zu 11°C verbessert. Umgekehrt kann sich dies bei weichmacherhaltigen Werkstoffen (z.B. EPDM oder NBR) durch eine Extraktion der Weichmacher umkehren. Untersuchungen im O-Ring Prüflabor haben gezeigt, dass NBR Werkstoffe in 70ShA für O-Ringe teilweise bis zu 20% Weichmacher enthalten, EPDM Werkstoffe in 70ShA bis zu 30%. Bei solchen Werkstoffen ist die Gefahr groß, dass eine schrittweise Extraktion der Weichmacher durch ein umgebendes Fluid zu einer deutlichen Verschlechterung der unteren Temperatureinsatzgrenze führt.

¹² FERRANDEZ, P. und BOWERS, S.: The standard fluorelastomer for automotive fuel systems in: KGK, 52 (1999), Heft 6, S. 429-433

2.4.5 Wärmealterung

Bei einer Wärmebeanspruchung verliert ein Elastomer durch die Nachvernetzung und Ketten-spaltung an Elastizität, was sich ebenfalls negativ auf die untere Grenztemperatur auswirken kann. So wurde beispielsweise in einer Studie¹³ an der Montanuniversität in Leoben in Zusammenarbeit mit SKF Sealing Solutions Austria aufgezeigt, dass bei einer Heißluftalterung eines HNBR nach einer Woche bei 150°C – also einer thermischen Beanspruchung deutlich unterhalb der Leistungsgrenze des Werkstoffes – bereits eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur¹⁴ von 3 Kelvin stattgefunden hat.

Auch in einer BAM-Studie in Zusammenarbeit mit der KTH Stockholm¹⁵ wird dieser Effekt ausführlich beschrieben und quantifiziert. Beim Einsatz weichmacherhaltiger Werkstoffe kann dieser Effekt durch das Ausgasen der Weichmacher zusätzlich verstärkt werden.

2.4.6 Hohe Druckerstiegs- und Druckrückfallgeschwindigkeiten

Die Druckaktivierung von O-Ringen setzt eine Verformung der O-Ringe voraus. Dadurch kann dann die Dichtflächenpressung des O-Rings ausreichend erhöht werden, um den erhöhten Systemdruck sicher abzudichten. Allerdings können hohe Druckerstiegs- und Druckrückfallgeschwindigkeiten zu einer sogenannten dynamischen Versteifung führen, das heißt, dieselben Auswirkungen haben wie eine tiefere Betriebstemperatur.

Die Erhöhung der Prüffrequenz (siehe **Abb. 4**) von 1Hz auf 50Hz hat eine Verschiebung des Maximums des $\tan \delta$ von ca. 10 Kelvin zur Folge (siehe rote Pfeile, welche auf die Temperaturskala zeigen). Bei -20°C erhöht sich die Phasenverschiebung des $\tan \delta$ von ca. 0,31 bei 1 Hz auf 0,48 bei 50Hz. Das bedeutet eine signifikant höhere Anfälligkeit für Leckagen bei tiefen Temperaturen durch Druckstöße in hydraulischen Systemen.

RICHTER

¹³ BALASOORIYA, W.; SCHRITTESSER, B.; PINTER, G. und SCHWARZ, T.: Einfluss der Alterung auf HNBR in der Erdölindustrie in GAK, Ausgabe 3, 2017, S. 168-176 (Link zum Inhaltsverzeichnis dieser GAK-Ausgabe: <https://www.gupta-verlag.de/zeitschriften/gak-gummi-fasern-kunststoffe/03-2017> (Webseite zuletzt am 19.08.2021 aufgerufen))

¹⁴ ermittelt über das Maximum des $\tan \delta$

¹⁵ KÖMMLING, A.; JAUNICH, M.; POURMAND, P. WOLFF, D. und HEDENQVIST, M.: Analysis of O-Ring Seal Failure under Static Conditions and Determination of End-of-Lifetime Criterion in: Polymers (Basel), 2019 Aug., 11(8): 1251 Artikel online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 19.08.2021: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6723462/pdf/polymers-11-01251.pdf>

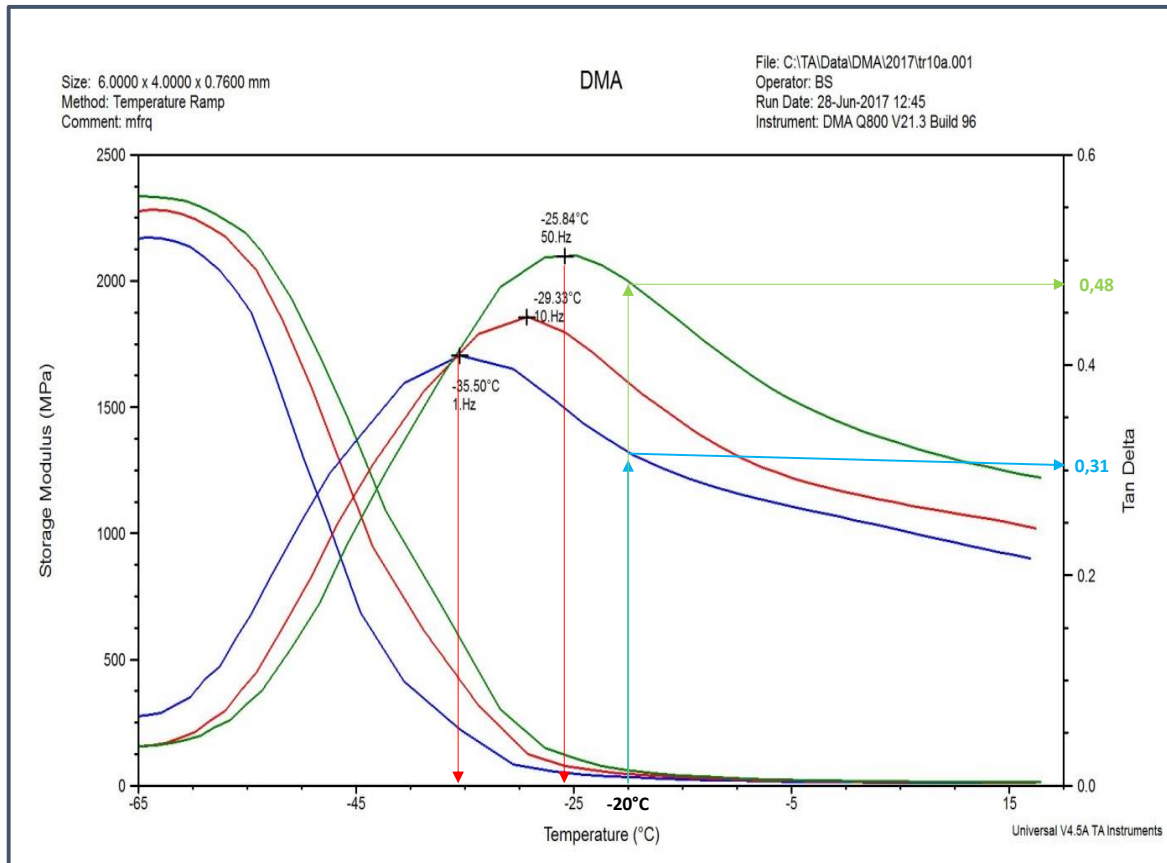


Abb. 4: Einfluss der Verformungsgeschwindigkeit auf die Glasübergangstemperatur, ermittelt über das Maximum des $\tan \delta$

2.4.7 Sonstige Einflussfaktoren

Darüber hinaus wird in der technischen Literatur beschrieben, dass sich der Glasübergangspunkt von Elastomeren bei sehr hohen Absolutdrücken nach oben verschiebt, was einen unerwartet frühen Ausfall verursachen kann.¹⁶

Erwähnt werden soll auch der Einfluss der Viskosität des abzudichtenden Mediums, was wiederum zu einem günstigeren Verhalten als erwartet führen kann, nämlich zu einer Verschiebung der unteren Grenztemperatur der Dichtheit hin zu noch tieferen Temperaturen

2.5 Ausfallmechanismen bei tiefen Temperaturen

2.5.1 Überblasen

Mit dem Überblasen meint man das ungewollte Entweichen von Gasen über die Dichtung hinweg. Da Gase kompressibel sind, lassen sie nur begrenzte Druckgradienten bzw. Druckänderungsgeschwindigkeiten zu. Daher kommt dieser Schadensmechanismus sehr selten vor. Zu erwähnen ist aber der wohl bekannteste Schaden durch eine überblasene Dichtung, nämlich

¹⁶ Vgl. MORGAN, G.; CARKE, P.; MIRZA, S. und SMITH, N.: Herausforderungen extremer Temperaturen an elastomere Materialien, in GAK, 67. Jg., Heft 12, 2014, S. 768-776

das Unglück der Challenger-Raumfähre von 1986. Hier kamen untypisch hohe Spaltänderungen an der Dichtstelle während des Startvorgangs mit der Auswirkung von niedrigen Temperaturen zusammen. Dies führte zu einer signifikanten Verlangsamung der Rückstellgeschwindigkeit des O-Rings. Die folgende **Abb. 5** zeigt den großen Einfluss der Temperatur auf die Rückstellgeschwindigkeit eines FKM O-Rings.

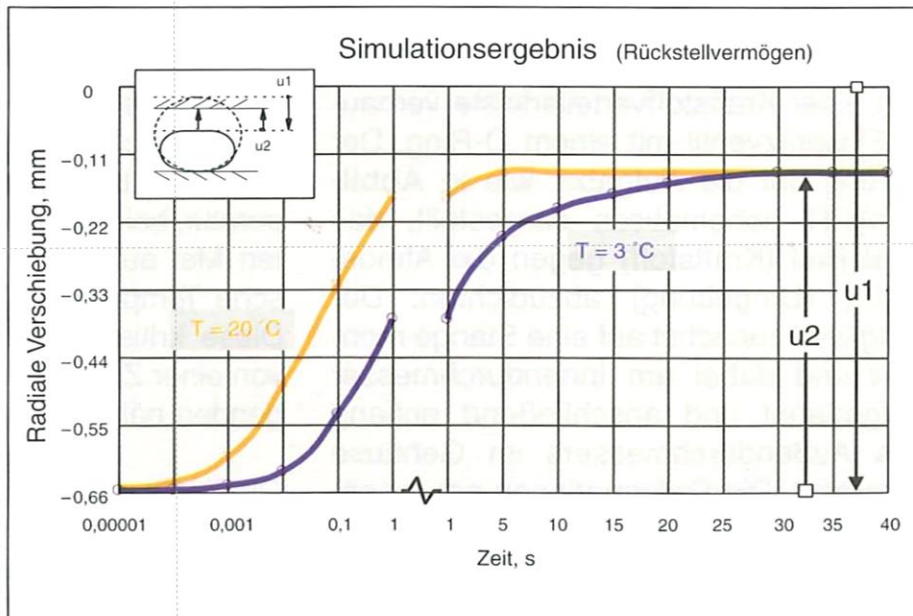


Abb. 5: Mittels FEM-Analyse berechnete Sprungantwort auf eine schlagartige Entspannung eines FKM O-Rings bei 3°C und bei 20°C ¹⁷

Das Hauptproblem bei der Challengerkatastrophe war nicht die Leckage an sich – es stand ja trotzdem noch genügend Gas für den Raketenantrieb zur Verfügung – sondern der daraus folgende Systemschaden, nämlich die Explosion der Raumfähre.

2.5.2 Überströmen

Mit Überströmen bezeichnet man die Leckage von Flüssigkeiten, die in der Regel von Anwendern kritischer als das Überblasen bewertet werden, weil die Leckagespuren sichtbar sind. Mit dem Begriff „Überströmen“ verbindet man hohe Strömungsgeschwindigkeiten eines Fluids über eine Dichtung, was aber erhebliche Spalte voraussetzen würde. Diese hohen Strömungsgeschwindigkeiten sind eher selten und kommen nur vor, wenn man die Tieftemperaturgrenze der eingesetzten Dichtung deutlich unterschreitet und entsprechend hohe Drücke anwendet. Die Situation verschärft sich noch, wenn das abdichtende Fluid eine eher geringe Viskosität hat, wie zum Beispiel bei der Abdichtung von Gasen in der Flüssigphase oder bei Otto-Kraftstoffen. Allerdings würde man bei einem so starken Überströmen zuallererst von einer falschen Auslegung bzw. von einem falschen Dichtungswerkstoff als Primärursache ausgehen und das Überströmen wäre als Sekundärschaden der falschen Werkstoffauslegung anzusehen. ¹⁸

¹⁷ Die Abb. wurde entnommen von: ACHENBACH, M. und STREIT, G.: Thermodynamische Beschreibung der Gummielastizität in: GAK Gummi Fasern Kunststoffe, Jg. 54, Heft 3, 2001, S. 175, Abb. 15 (Wiedergabe des Diagramms mit freundlicher Genehmigung des Autors Dr. Manfred Achenbach vom 06.04.2020)

¹⁸ RICHTER, Bernhard und BLOBNER, Ulrich: Dynamisch bedingtes Überströmen – Kommt die Gummielastizität an Grenzen, droht Leckage, 04/2020, S. 3f. Artikel online verfügbar:

https://www.o-ring-prueflabor.de/files/fachwissen_schaden_ueberstroemen_04_2020.pdf

2.5.3 Ausfall durch Kältespröbruch

Im Dichtungsbereich treten Dichtungsausfälle durch einen Spröbruch in der Kälte so gut wie nicht auf. Diese Thematik betrifft eher Elastomerformteile, wie bspw. Faltenbälge oder Schläuche, welche in der Kälte große Verformungen und plötzliche Stoßbeanspruchungen erfahren können.

2.6 Besonderheiten ausgewählter Elastomertypen in Bezug auf das Kälteverhalten

2.6.1 Acrylnitril Butadien Kautschuk (NBR)

Ein wichtiges Merkmal von NBR-Polymeren ist der ACN (Acrylnitril)-Gehalt. Ist dieser hoch, weist das Polymer eine geringe Kälteflexibilität, dafür aber eine gute Öl- und Kohlenwasserstoffbeständigkeit auf. Bei einem niedrigen ACN-Gehalt verändern sich diese beiden Eigenschaften ins Gegenteil. Es muss also bei der Mischungsentwicklung meist ein Kompromiss gefunden werden.

Werden NBR-Werkstoffe in Ölen auf Paraffinbasis eingesetzt, welche zum Beispiel als Grundöl für Standardhydrauliköle verwendet werden, ist ein hoher Weichmacheranteil (>10%) zu vermeiden, da dies zu einem zu starken Schwund, also einem Herauslösen des Weichmachers führen und zusätzlich mit einer Veränderung der Kälteeigenschaften einhergehen kann. Bei Blends aus NBR mit PVC verschlechtert sich die Kälteflexibilität in der Regel.

2.6.2 Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)

Die meisten EPDM-Typen (v.a. amorphe) haben eine relativ gute Kälteflexibilität (ca. -40°C). Eine wichtige Rolle bei der Kälteflexibilität von EPDM spielt der Ethylengehalt. „Bei EPDM-Polymeren kann der Ethylengehalt je nach Polymerarchitektur zwischen 40 bis ca. 85% variieren. Ist er sehr hoch [>60-65%], kann dies zu kristallinen Sequenzen führen. [Dadurch wird die Kettenbeweglichkeit und somit die Flexibilität des Elastomers bereits bei Raumtemperatur stark eingeschränkt.] Erst bei erhöhten Temperaturen (>100°C) kann dieser Effekt durch die vergrößerte Kettenbeweglichkeit kompensiert werden. Wird dann ein Bauteil oder ein Prüfling verformt und bei erhöhten Temperaturen eingesetzt, führt die deutlich niedrigere Viskosität bzw. die vergrößerte Kettenbeweglichkeit dazu, dass sich die Polymerketten entsprechend den Verformungsspannungen neu orientieren. Erfolgt dann die Abkühlung auf Raumtemperatur, führen die kristallinen Sequenzen dazu, dass sich das Bauteil nach der Entlastung nur noch teilweise rückbildet, obwohl die Temperatur noch erheblich über der Glasübergangstemperatur des EPDM Polymers liegt (< - 40°C) und keine signifikante Zerstörung des Netzwerkes durch Alterung stattgefunden hat.“¹⁹ Dieser Vorgang ist reversibel, kann aber in bestimmten Anwendungssituationen (z.B. dynamische Dichtsysteme mit großen Temperaturschwankungen) unerwünschte Probleme verursachen.

¹⁹ RICHTER, Bernhard und BLOBNER, U.: Hohe bleibende Verformung – Wenn die Dichtung „sitzenbleibt“, 07/2019, S: 3, Artikel online verfügbar:
https://www.o-ring-prueflabor.de/files/fachwissen_schaden_bleibende_verformung_07_2019.pdf

2.6.3 Fluorkautschuke (FKM, FEPM, FFKM)

Standard FKM-Werkstoffe haben nur eine mäßige Kälteflexibilität (Glasübergangstemperatur T_g : -10°C bis -15°C). Es gibt jedoch eine Vielzahl an kälteoptimierten Typen (Terpolymere VF2/PMVE/TFE), die aber preislich mehrere Faktoren über Standardtypen liegen. Mit ihnen lassen sich T_g -Werte im Bereich von ca. -45°C erreichen.

Generell gilt, dass mit zunehmendem Fluorgehalt die chemische und thermische Beständigkeit verbessert wird, während sich die Kälteflexibilität verschlechtert. Die beste Hitze- und Medienbeständigkeit hat das vollfluorierte FFKM, allerdings bei einer Glasübergangstemperatur von ca. 0°C bis -10°C, Tieftemperatur-Sondertypen können auch bis ca. -30°C gehen.²⁰

Bei Standard FKM-, FEPM- und FFKM-Typen liegt die Glasübergangstemperatur relativ nahe bei Raumtemperatur (RT), so dass die Kettenbeweglichkeit des Polymers bereits stark eingeschränkt sein kann. Diese begrenzte Beweglichkeit genügt nicht mehr „für eine ausreichende Rückstellung (...), wenn die verformte Dichtung einmal erwärmt wurde und sich die Polymerketten infolge der thermischen Aktivierung neu orientiert bzw. relaxiert haben und danach in der neuen Orientierung abkühlen. Das heißt, es findet im erwärmten Zustand eine Neuorientierung der Polymerketten statt, was dann zu einer erheblichen bleibenden Verformung bei anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur auch ganz ohne Alterung führen kann. [In einem solchen Fall ist] das hohe Setzverhalten von FKM- (...) Dichtungen (...) also nicht auf eine schlechte Vulkanisation oder eine Schwefelvernetzung zurückzuführen, sondern auf die Polymereigenschaften.“²¹

2.6.4 Acrylatkautschuke (ACM, AEM)

Bis vor ca. 20 Jahren hatten die sehr gut ölbeständigen ACM-Typen das Problem einer relativ geringen Kälteflexibilität (Glasübergangstemperatur T_g ca. -15°C). Durch die Einführung von HT-ACM Typen sind nun die in der Automobilbranche üblichen Tieftemperaturanforderungen für Dichtungen gut zu erfüllen.

Werkstoffe aus AEM (Vamac[®]) gab es schon relativ früh in kälteflexibleren Typen (Vamac G und D bis T_g von ca. -30°C). Dies ging aber zu Lasten der Ölbeständigkeit. Durch neuere Vamac[®]-Entwicklungen sind Glasübergangstemperaturen von bis zu -50°C realisierbar.²²

Bei manchen Acrylatkautschuken kann es zu ähnlichen Effekten (bzgl. der Kettenbeweglichkeit bei RT) wie bei den oben beschriebenen Fluorkautschuken kommen.

²⁰ Vgl. ARRIGONI, S.; MERLI, F. und FARROW, P.: Neuartige Perfluorelastomere mit verbessertem Dichtverhalten bei tiefen Temperaturen in: GAK, 66. Jg., Heft 8, 2013, S. 511-517

²¹ RICHTER, Bernhard und BLOBNER, U.: Hohe bleibende Verformung – Wenn die Dichtung „sitzenbleibt“, 07/2019, S: 3f., Artikel online verfügbar:

https://www.o-ring-prueflabor.de/files/fachwissen_schaden_bleibende_verformung_07_2019.pdf

²² Vgl. DuPont™ Vamac® Ethylene Acrylic Elastomer Improved Low Temperature Compounds, Technical information – December 2013, Information online verfügbar (zuletzt aufgerufen am 14.07.2021): https://www.dupont.de/content/dam/dupont/amer/us/en/transportation-industrial/public/documents/en/Improved_Low_Temperature_Compounds-rev-12-2013.pdf)

2.6.5 Silikone (VMQ, FVMQ)

Silikone sind für ihre ausgezeichnete Kälteflexibilität bekannt. „Der flache Bindungswinkel der Silizium-Sauerstoff-Silizium-Bindung (140°) und die geringe intermolekulare Wechselwirkung der Polydimethylsiloxankette ermöglichen eine hohe Beweglichkeit der Kettensegmente, woraus eine niedrige Glasübergangstemperatur und bei kristallisierbaren Polymeren ein niedriger Schmelzpunkt resultieren. Polydimethylsiloxan [MQ] hat eine Glasübergangstemperatur von -123°C und tendiert zur Kristallisation ($T_m = -40^\circ\text{C}$).“²³

Das Copolymer PMQ, bestehend aus Dimethylsiloxan und Phenylmethylsiloxan zeigt eine sehr gute Kälteflexibilität, da durch das Phenylmethylsiloxan die Kristallisation von Dimethylsiloxan behindert wird. Außerdem zeigt PMQ eine verbesserte Hydrolysebeständigkeit.²⁴

Treten bei Silikonen Probleme in der Kälte auf, so liegt es meist nicht an einer zu hohen Glasübergangstemperatur, sondern an ihrer Kristallisationsneigung.

3. Schadensbild

3.1 Beschreibung des Schadensbildes und problematischer Bereiche

Kommt es durch mangelhafte Kälteflexibilität zu einem Überblasen der Dichtung, sind normalerweise keine optischen Schädigungen an der Dichtung erkennbar. Der Schadensfall wird nur durch den Anwender bemerkt, sei es durch sichtbare Leckagen oder bei Gasen durch einen Druckabfall im System.

Im äußerst seltenen Fall der Überströmung durch mangelnde Kälteflexibilität, können Riefen an der Dichtung auftreten. Dies setzt aber ein sehr häufiges Auftreten dieses Fehlers in Kombination mit einem abrasiven Medium voraus.

3.2 Auswirkungen des Schadens

Es kann zu kleinen zeitlich begrenzten und tolerierbaren Leckagen kommen, bis hin zu Leckagen, welche ein komplettes Systemversagen auslösen.

Hinzu kommt, dass Leckagen auf Grund ständig sich verschärfender Umweltauflagen immer mehr zu vermeiden sind.

3.3 Abgrenzung zu ähnlichen Schadensbildern

Einige der in der Kälte überblasenen Dichtungen zeigen keine Schädigungsspuren, so dass es zu keinen Verwechslungen mit anderen Schadensmechanismen kommen kann.

Fand das Überblasen häufig statt (durch Temperaturwechsel) und wurden abrasive Medien eingesetzt, kann es zur Ausbildung von Riefen kommen. In Zweifelsfällen sollte durch entsprechende Tests geklärt werden, ob das Überblasen/Überströmen nur in der Kälte oder auch bei erhöhten Temperaturen stattfindet.

²³ RÖTHEMEYER, F. und SOMMER, F: Kautschuktechnologie, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 12001, S. 199

²⁴ Vgl. ebd., S. 199 (2.16.3.2)

4. Präventionsmaßnahmen

4.1 Erstellung Lastenheft und genaue Kenntnis der tatsächlichen Einsatzbedingungen

Für die Auswahl eines geeigneten Werkstoffes ist ein detailliertes Lastenheft sehr wichtig. Wichtige Informationen in Bezug auf das Kälteverhalten, sind die tiefsten auftretenden Temperaturen und deren Dauer, maximale Drücke, Art des Dichtsystems (statisch oder dynamisch) und möglicherweise erlaubte kleine Leckagen.

Aus Kostengründen empfiehlt es sich den benötigten Tieftemperaturbereich ziemlich genau einzugrenzen. Bei manchen Werkstoffen können schon wenige Grad Unterschied gravierende Kostensteigerungen zur Folge haben (z.B. bei FKM). Von pauschalen Temperaturforderungen sollte abgesehen werden. Individuelle Festlegungen für die jeweiligen Dichtungen können sich schnell bezahlt machen.

Werden an Maschinen mit neuen Dichtungen Kälteerprobungen im Feldversuch durchgeführt, empfiehlt es sich möglichst nahe an kritischen Dichtungen die Temperaturen z.B. mittels Temperaturfühler zu erfassen. So bekommt man einen besseren Überblick, welche Temperatur tatsächlich anliegt und wie schnell bspw. die Dichtung in der Anlaufphase einer Maschine erwärmt wird. Wurde schließlich eine Dichtung für die Anwendung qualifiziert, gilt es, die Kälteflexibilität der eingesetzten Dichtung mittels den hier beschriebenen Kälteverfahren ausreichend zu beschreiben bzw. zu spezifizieren.

4.2 Werkstoffauswahl und -qualifizierung

Bei kritischen Anwendungen in der Kälte empfiehlt es sich intensiv mit der Werkstoffauswahl zu befassen. Ist nicht genügend Fachwissen im eigenen Haus vorhanden, können kompetente Lieferanten oder sonstige Dienstleister (z.B. Prüflabore, Ingenieurbüros für FEM-Simulation) beratend zur Seite stehen.

Das Datenblatt eines Lieferanten kann bereits einen ersten Hinweis auf dessen Kompetenz in Bezug auf das Kälteverhalten einer Mischung geben. Auf jeden Fall sollte beim Kältewert in den Anmerkungen angegeben sein, nach welcher Methode/Norm dieser Wert ermittelt wurde. Kälterichtwerte aus Biegeprüfungen haben für die Funktion von Dichtungen praktisch keine Aussage, hilfreich sind mit einer DSC ermittelte Glasübergangs (T_g)-Werte oder noch praxisrelevanter sind TR10-Werte, weil diese auch mögliche kristalline Effekte abbilden. Ähnlich hilfreich für den Anwender ist der Temperaturwert, bei welchem der Druckverformungsrest in der Kälte 80% erreicht.

Hat ein Lieferant Erfahrung mit der Ermittlung von Werkstoffdaten für die numerische Simulation des Kälteverhaltens oder noch besser mit der Durchführung solcher Simulationen, ist dies ein Zeichen hoher Kompetenz im Bereich der Kälteflexibilität eines Elastomerwerkstoffes und kann viele unnötige Versuchskosten sparen.

4.3 Rezepturgestaltung

Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten Mischungen in Bezug auf die Kälteflexibilität zu optimieren. Im Folgenden werden nur ein paar Details genannt, die in der Praxis relevant sein können:

4.3.1 Basispolymer

Die mächtigste und wichtigste Stellschraube in Bezug auf die Kälteflexibilität ist die Wahl des Basispolymers. In der Regel ist durch die Anforderungen der Anwendung (max. Temperaturbeständigkeit, chem. Beständigkeit usw.) eine Polymergruppe (z.B. FKM, ACM, NBR u.ä.) vorgegeben. Jedoch gibt es zu fast allen Standardpolymeren unzählige Untervarianten, die auf verschiedene Eigenschaften hin optimiert sind. In den meisten Fällen ist eine verbesserte Kälteflexibilität auch mit Nachteilen gegenüber den Standardtypen verknüpft, sei es die Quellbeständigkeit oder auch die Wärmebeständigkeit.

4.3.2 Weichmacher

Häufig werden Weichmacher eingesetzt, um die Kälteflexibilität einer Mischung zu verbessern. „Durch das das Einmischen von Weichmacherölen wird die Viskosität der Gummimischung gesenkt, die Ketten erhalten hierdurch eine höhere Beweglichkeit. Wenn das Öl einen Stockpunkt (T_{gW}) unterhalb der Glasumwandlungstemperatur des Kautschuks (T_{gK}) hat, wird auch die Glasübergangstemperatur gesenkt.“²⁵ Jedoch deutet ein hoher Weichmacheranteil nicht automatisch auf eine verbesserte Kälteflexibilität, da Weichmacher mitunter auch zum „Strecken“ und somit einer Verbilligung einer Mischung eingesetzt werden, meist mit nachteiligen Folgen auf die physikalischen Eigenschaften eines Compounds.

Weichmacher können im Laufe der Benutzung einer Dichtung aus dem Elastomer ausdiffundieren, was eine Verschlechterung der Kälteflexibilität zur Folge haben kann. Bei Werkstoffen im Hochtemperaturbereich (z.B. FKM) ist der Einsatz von Weichmachern nicht möglich, da diese kaum mit Weichmachern quellbar sind und weil bei hohen Temperaturen Weichmacher relativ rasch aus dem Elastomer verdampfen würden. In solchen Fällen muss die Kälteflexibilität v.a. über die Polymerauswahl erfolgen.

4.3.3 Füllstoffe

Auch Füllstoffe können Auswirkungen auf die Kälteflexibilität einer Gummimischung haben. Besonders bei aktiven Füllstoffen kommt es zu signifikanten Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff, welche für die erwünschten Verstärkungseffekte zuständig sind, aber auch die Kettenbeweglichkeit einschränken und somit die Kälteflexibilität verschlechtern können.²⁶ Es gibt aber auch Forschungsergebnisse, die keine signifikanten Einflüsse des Füllstoffes auf das Kälteverhalten von Elastormischungen nachweisen können.²⁷

²⁵ JAUNICH, Matthias: Tieftemperaturverhalten von Elastomeren im Dichtungseinsatz, DAM-Dissertationsreihe, Band 79, Berlin, 2012, S. 15 (Dissertation online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 13.07.2021: <https://d-nb.info/1121035647/34>) mit Bezug auf RÖTHEMEYER, F. und SOMMER, F.: Kautschuk Technologie, Carl Hanser Verlag, 2006

²⁶ Vgl. Ebd., S. 14f. mit Bezug auf: TSAGAROPOULOS, G. und EISENBERG, A.: Dynamic-Mechanical study of the factors affecting the glass-transition behavior of filled polymers - similarities and differences with random ionomers. *Macromolecules*, 1995. **28**(18): p. 6067-6077

²⁷ Vgl. BUKHINA, M.F. und KURLYAND, S.K.: *Low-Temperature Behaviour of Elastomers*, VSP, Leiden, Boston, 2007, S. 39ff.

4.3.4 Vulkanisationsgrad

Durch die Vulkanisation kommt es zu einer Verringerung des freien Volumens und der Kettenflexibilität. Deswegen könnte man annehmen, dass dies zu einer Verschlechterung der Kälteflexibilität führt. „Bei üblichen, für Elastomere akzeptierten Vernetzungsdichten ändert sich der T_g jedoch nur wenig mit der Dichte des Netzwerks.“²⁸

In der Praxis der Elastomerverarbeitung wird sogar öfter die Erfahrung gemacht, dass man die optimale Kälteflexibilität eines Elastomers mit einer geringen Übervernetzung erreicht.²⁹

4.3.5 Elastomerverschnitte³⁰

Manche Elastomere lassen sich miteinander verschneiden und bei der entsprechenden Kompatibilität kann ein T_g erreicht werden, der zwischen den beiden Elastomerpartnern liegt. Dies ist bspw. möglich für BR (Verschnitte von Untertypen) oder für SBR und NBR. Bei einer Nichtkompatibilität in Bezug auf einen kalteoptimierten Blend, zeigen sich in der Analyse die zwei T_g -Werte der jeweiligen Verschnittpartner.

4.4 Berechnung FEA Analyse

Mittels einer FEA-Analyse kann bei geeigneten Modellen überprüft werden, bis zu welcher Tieftemperaturgrenze die Dichtung einer Druck- und/oder Spaltänderung noch so weit und so schnell folgen kann, dass noch keine Leckage entsteht. Das kann damit den Entwicklungsaufwand und die Entwicklungszeit wesentlich reduzieren, dennoch wird dieses Instrument nur in Ausnahmefällen, häufig erst im Nachhinein bei Problemen, eingesetzt. Dazu müssen rezepturspezifische Daten durch DMA-Analysen ermittelt werden, sogenannte Multifrequenzanalyse, aus denen dann Masterkurven inklusive Shiftfaktoren gewonnen werden, um die Abhängigkeit zwischen Temperatureinfluss und Verformungsgeschwindigkeit abzubilden.

5. Praxistipps (Prüfmöglichkeiten / Normempfehlungen)

Es gibt eine Unzahl von Prüfmöglichkeiten für das Kälteverhalten eines Elastomerwerkstoffes. „Grund dafür ist die Tatsache, daß sich die Tieftemperatureigenschaften von Elastomeren nicht bei einer bestimmten Temperatur zeigen, sondern durch einen Übergangsbereich gekennzeichnet sind (...). Dieser läßt sich zwar durch Kennwerte definieren. Definitionen sind aber immer mehr oder weniger willkürlich.“³¹

„Zur Charakterisierung des Einfrierverhaltens eines Elastomers wird die Temperaturabhängigkeit einer visko-elastischen, kalorischen oder thermischen Kenngröße bestimmt. Es wird zwi-

²⁸ Ebd., S. 38

²⁹ Vgl. HOFMANN; Werner: Kautschuk-Technologie, Gentner Verlag, Stuttgart, 1980, S. 249

³⁰ Vgl. BUKHINA, M.F. und KURLYAND, S.K.: Low-Temperature Behaviour of Elastomers, VSP, Leiden, Boston, 2007, S. 34f.

³¹ DUARTE, J.; STREIT, G.; ACHENBACH, M.: Verformungsrückstellung von Elastomerwerkstoffen in der Kälte in: GAK, Heft 10, 1999, 52. Jg., S. 755

schen verschiedenen Kenngrößen unterschieden, deren Temperaturabhängigkeit stufenförmig ist, wie z.B. dem dynamischen Schubmodul, der Härte (...) oder der spezifischen Wärmekapazität und Kenngrößen, die in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum oder ein Minimum durchlaufen, wie z.B. dem Verlustmodul (...)³²

Es gibt nicht die allgemein perfekte Prüfmethode für das Kälteverhalten eines Werkstoffes, sondern es muss im Einzelfall untersucht werden, welche Methode sich für die jeweilige Fragestellung eignet. Die Eignung zeigt sich daran, ob mit der gewählten Methoden Vorhersagen für die Dichtungsfunktion in der Praxis möglich sind. In einer beeindruckenden Tabelle stellten DUARTE und Kollegen³³ an ein und demselben NBR-Werkstoff ermittelte Kältewerte vor. Sie prüften diesen NBR-Werkstoff nach 19 verschiedenen, größtenteils genormten Prüfmethoden zum Kälteverhalten. Sie erhielten mitunter stark unterschiedliche Messergebnisse in einem Temperaturbereich von -10°C bis -40°C. Dies belegt noch einmal deutlich, dass ein Kältewert auf einem Datenblatt ohne angegebene Prüfnorm wertlos ist.

5.1 Standardverfahren zur Bestimmung des Glasübergangsbereiches

Wie bereits oben aufgezeigt, gibt es unzählige Prüfverfahren zu den Kälteeigenschaften eines Werkstoffes, aber nur einige wenige sind dominierend. Unter diesen nimmt die DSC wohl die führende Stellung ein und kann als das aktuelle Standardprüfverfahren zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet werden.

„Die DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) misst Änderungen der spezifischen Wärmekapazität an Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Die spezifische Wärmekapazität gibt an, wie viel thermische Energie ein Stoff speichern kann.

Die häufigste und bekannteste Anwendung der DSC-Methode im Elastomerbereich ist die Ermittlung des Glasübergangs. Dieser wird mittels des Wendepunktes des Wärmestroms über der Temperatur ermittelt. Die dazu am häufigsten in Laboren angewendete Prüfmethode ist die ISO 11357-2, bei der alternativ der Glasübergangspunkt mittels erster Ableitung ($T_{i,g}$) bzw. halber Höhe der Tangenten ($T_{1/2,g}$) ermittelt wird, siehe **Abb. 6**. Weitere Prüfnormen für die DSC sind die VDA 675116, die ASTM D3418 und die ASTM D7426. Die nach einem kalorimetrischen Messprinzip ermittelte Glasübergangstemperatur stimmt jedoch nicht immer mit der thermomechanischen Glasübergangstemperatur überein. Das heißt, die ermittelten Temperaturen stellen nicht immer verlässliche Tieftemperaturgrenzen für Dichtungsanwendungen dar, wo insbesondere kristalline Sequenzen im Polymer die Rückstellung behindern können. Das kann besonders bei EPDM- und HNBR-Werkstoffen vorkommen. Daher wird für EPDM- und HNBR-Werkstoffe zur Ermittlung der Tieftemperaturgrenze ein anderes Verfahren empfohlen (TR 10 nach ISO 2921, Druckverformungsrest bei tiefen Temperaturen nach ISO 815-2 oder dynamisch in der DMA).³⁴

³² DIN 53545 (Ausgabe 2016-12): Prüfung von Kautschuk und Elastomeren – Bestimmung des Verhaltens von Elastomeren bei tiefen Temperaturen (Kälteverhalten) – Grundlagen und Prüfverfahren, S. 5, Kap. 3.2.1

³³ DUARTE, J.; STREIT, G.; ACHENBACH, M.: Verformungsrückstellung von Elastomerwerkstoffen in der Kälte in: GAK, Heft 10, 1999, 52. Jg., S. 755, Tab. 1

³⁴ SPRENGER, Bernd; RICHTER, Bernhard; BLOBNER, Ulrich: Physikalische analytische Prüfverfahren, 07/2016, S.3, Artikel online verfügbar:

https://www.o-ring-prueflabor.de/files/fachwissen_physikal_analytik_07_2017.pdf

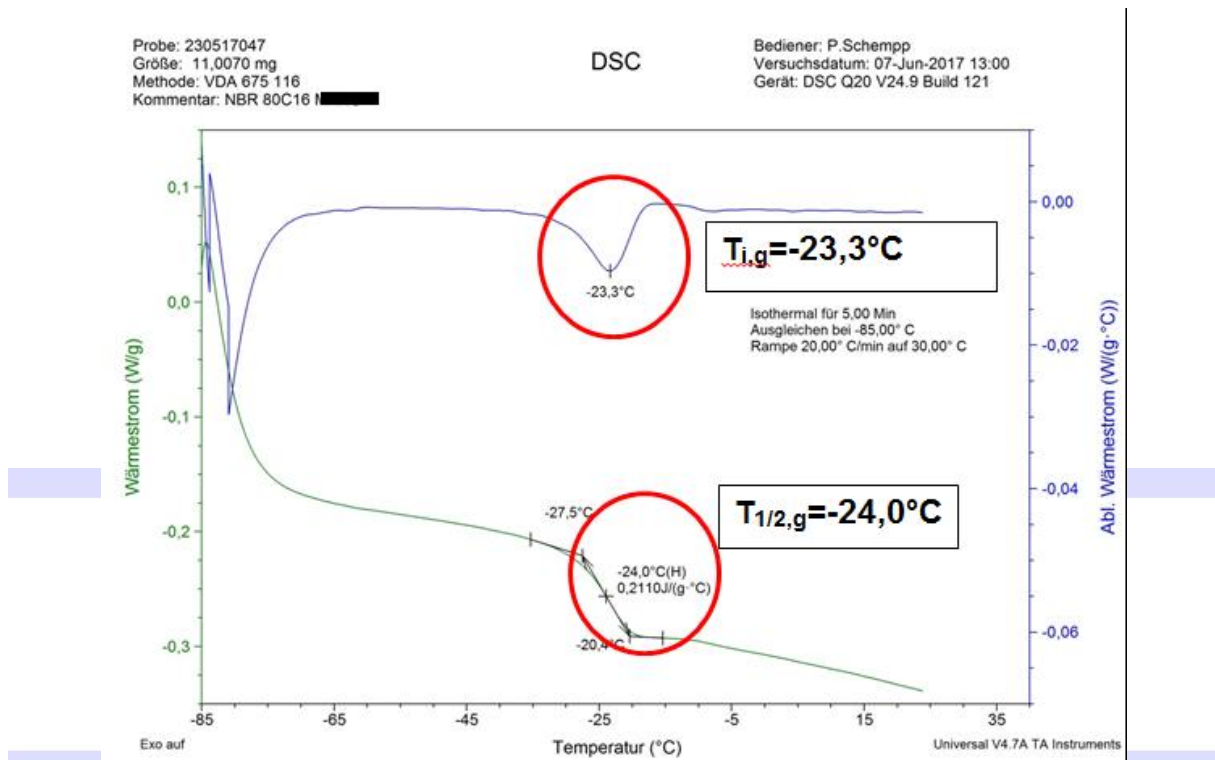


Abb. 6: Ergebniskurven einer DSC-Prüfung zur Bestimmung des Glasübergangs

5.2 Praxisorientierte Prüfverfahren zur Beurteilung des Kälteverhaltens

5.2.1 TR-Test

Der bisher oft in den USA angewandte TR (temperature retraction)-Test findet auch in Europa immer mehr Anhänger, da er für den praktischen Dichtungsanwender hilfreiche Aussagen zum Kälteverhalten einer Elastomermischung gibt.

Beim TR-Test³⁵ wird ein Schulterstab von 50 oder 100mm Länge auf einen bestimmten Prozentsatz³⁶ gedehnt, die Dehnung wird durch einen Klemmechanismus fixiert und in ein Kältebad (z.B. Ethanol oder Silikonöl) bei -70°C getaucht. Nach 10 Minuten Konditionierung in der Kälte wird der Klemmechanismus geöffnet. Das Kältebad wird nun mit einer Geschwindigkeit von 1K/min erwärmt, wobei sich der gedehnt eingefrorene Probekörper frei zurückstellen (engl. „retract“) kann. Alle zwei Minuten wird die Rückverformung erfasst, bis sie 70% erreicht hat. Die Rückverformung berechnet sich nach folgender Formel:

$$\text{Rückverformung [\%]} = \frac{l_s - l_r}{l_s - l_0}$$

³⁵ Die Informationen zum TR-Test stammen aus folgender Quelle: SMITH, L.P.: The Language of Rubber, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993, S. 86ff.

³⁶ NB: Die Probekörper können bis zu einem Maximum von 350% gedehnt werden. Soll der Einfluss von Kristallisationseffekten gering gehalten werden, wird eine Dehnung von 50% empfohlen. Bei einer Dehnung von 250% kann man sowohl Kristallisationseffekte als auch das Kälteverhalten eines Werkstoffes untersuchen.

Legende:

l_s = Länge Probekörper, gedehnt (engl. „stretched“)

l_r = Länge Probekörper bei beobachteter Temperatur

l_0 = Länge Probekörper, ungedehnt

Als Auswertung der Prüfergebnisse wird die prozentuale Rückverformung/Rückstellung über der Temperatur dargestellt. Oft werden noch die TR10 und TR70-Werte ermittelt, d.h. es wird die Temperatur angegeben, bei welcher die Rückverformung des Probekörpers um 10% bzw. 70% erfolgt ist.

„Von besonderem Interesse sind die Werte TR10 und TR70. Die Differenz zwischen ihnen nimmt mit zunehmender Kristallisationsneigung zu. Außerdem wurde festgestellt, dass der TR70-Wert mit dem Druckverformungsrest bei niedrigen Temperaturen und der TR10-Wert mit den Sprödigkeitspunkten in Vulkanisaten auf der Basis von Polymeren ähnlichen Typs korreliert.“³⁷

Findet die Kristallisation aber deutlich oberhalb des Glasübergangs statt, dann lässt sich der Kristallisationseffekt bereits am hohen Wert des TR10-Wertes erkennen. So kann dieser bei EPDM-Werkstoffen erfahrungsgemäß von -24°C (=starker Kristallisationseffekt) bis unterhalb von -50°C liegen.

Sind entsprechende Prüfvorrichtungen nicht vorhanden, kann ein TR-Test auch mit Hilfe der TMA simuliert werden.³⁸

Wichtige internationale Normen für die TR-Prüfung sind die ASTM D 1329³⁹ und die ISO 2921⁴⁰.

5.2.2 Kälte-Druckverformungsrest (DVR) mittels DMA nach JAUNICH

Beim DVR in der Kälte nach ISO 815-2⁴¹ wird ein Probekörper um 25% verpresst, dann eingefroren und seine Rückstellung während des Aufwärmens gemessen. „Mit diesen Untersuchungen stellt man also zum Teil die auftretenden Belastungen einer statischen Dichtung nach und misst das Verhalten des Dichtungsmaterials unter diesen (annähernd realistischen) Bedingungen.“⁴² Nachteilig beim Kälte-DVR ist der Umstand, dass der Bediener erst die verpresste Probe entlasten muss und deswegen nicht sofort mit der Messung der Rückstellung beginnen kann. Üblicherweise wird die Rückstellung nach 30 Sekunden und 30 Minuten notiert. Für die Praxis viel hilfreicher ist jedoch eine kontinuierliche Aufzeichnung der Rückstellung. Es gibt inzwischen Apparaturen, die hier dem Bediener die Arbeit erleichtern, jedoch ist mit Hilfe einer DMA ein viel exakteres, schnelleres und reproduzierbareres Auswerten der

³⁷ SMITH, L.P.: The Language of Rubber, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993, S. 88

³⁸ NETZSCH: Temperatur-Rückstellungstest (TR-Test), Information auf der Webseite der Fa. Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, zuletzt aufgerufen am 14.07.2021: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/contract-testing/glossar/temperatur-rueckstellungstest-tr-test/>

³⁹ ASTM D 1329: 2016, reapproved 2021: Standard Test Method for Evaluating Rubber Property-Retraction at Lower Temperatures (TR Test)

⁴⁰ ISO 2921 (Ausgabe 2019-10): Rubber, vulcanized – Determination of low-temperature characteristics – Temperature-retraction procedure (TR test)

⁴¹ ISO 815-2 (Ausgabe 2019-11): Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of compression set – Part2: At low temperatures

⁴² JAUNICH, Matthias: Tieftemperaturverhalten von Elastomeren im Dichtungseinsatz, DAM-Dissertationsreihe, Band 79, Berlin, 2012, S. 27 (Dissertation online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 13.07.2021: <https://d-nb.info/1121035647/34>)

Rückstellung möglich als im klassischen Kälte-DVR. Nachteilig beim Kälte-DVR ist auch der Bediener- und Zeitaufwand, der sich nur schlecht automatisieren lässt.

Aus diesem Grund entwickelte JAUNICH in seiner Dissertation ein Prüfverfahren, welches die Kälte-DVR Prüfung in einer DMA simuliert, den sogenannten DVR_{DMA} . Das genaue Verfahren beschreibt er in Kap. 4.2.2 seiner Dissertation. Ergebnisse eines Methodenvergleichs von Kälte-DVR nach ISO815-2 und DVR_{DMA} stellt er in Kap. 5.3 vor, so dass der interessierte Leser selbst dieses Verfahren anwenden kann. Für die neue Methode wird nur ein Fünftel der Zeit wie für einen klassischen Kälte-DVR benötigt. Der Nachteil dieser Methode ist eine höhere Empfindlichkeit gegen Störeinflüsse wie zum Beispiel Unplanheiten, da normalerweise an relativ kleinen Proben gemessen wird.

5.3 Prüfmethoden zur Kältesprödigkeit

Es gibt mehrere Normen, welche durch Biegeversuche oder Stoßbelastung das Kälteverhalten eines Werkstoffes beschreiben.

In der Regel wird die Grenztemperatur angegeben, bei welcher der Probekörper gerade noch nicht bricht. Dabei muss die Art der Beanspruchung bezüglich der Geometrie des Schlagkörpers und der Höhe der zugeführten Schlagenergie genau definiert werden. „So bestimmte Kältesprödigkeitstemperaturen stimmen nicht unbedingt mit den niedrigsten Temperaturen, bei denen das Material genutzt wird überein, da die Kältesprödigkeit durch die Kontaktbedingungen und besonders durch die Häufigkeit der Schläge bestimmt wird. Die mit diesem Verfahren ermittelten Daten sollten daher nur verwendet werden, um das Elastomerverhalten unter tiefen Temperaturen bei Anwendungen, deren Deformationsbedingungen den in der Prüfung beschriebenen ähnlich sind, vorherzusagen.“⁴³

Bekanntere internationale Normen sind die ASTM D 2137: Prüfung von Kautschuk und beschichteten Geweben; Bestimmung der Kältesprödigkeitstemperatur bei Schlagbeanspruchung⁴⁴, die ASTM D 746: Bestimmung der Versprödungstemperatur von Kunststoffen und Elastomeren unter Stoßbeanspruchung⁴⁵ und die ISO 812: Bestimmung der Kältesprödigkeitstemperatur⁴⁶.

Freihändige Biegeprüfungen, wie sie teilweise an Gummifertigteilen noch praktiziert werden, haben allenfalls einen orientierenden Charakter mit erheblichem Einfluss des Prüfers.

⁴³ Einführungsbeitrag zur DIN ISO 812: 2021-06: Elastomere oder thermoplastische Elastomere – Bestimmung der Kältesprödigkeitstemperatur, Information online verfügbar (zuletzt aufgerufen am 14.07.2021): <https://www.beuth.de/de/norm/din-iso-812/339053151>

⁴⁴ ASTM D 2137: 2011 reapproved: 2018: Standard Test Methods for Rubber Property-Brittleness Point of Flexible Polymers and Coated Fabrics

⁴⁵ ASTM D 746:2020: Standard Test Method for Brittleness Temperature of Plastics and Elastomers by Impact

⁴⁶ ISO 812: 2017-07: Rubber, vulcanized or thermoplastic -Determination of low-temperature brittleness

6. Sonstiges

Diese Thematik wurde bereits in unzähligen Publikationen in großer Tiefe bearbeitet, welche dem interessierten Leser zur weiteren Lektüre empfohlen werden:

JAUNICH, Matthias: **Tieftemperaturverhalten von Elastomeren im Dichtungseinsatz**, DAM-Dissertationsreihe, Band 79, Berlin, 2012, (Dissertation online verfügbar, zuletzt aufgerufen am 13.07.2021: <https://d-nb.info/1121035647/34>)

Wichtige Inhalte dieser Dissertation

- Informativer einleitender Teil
- Untersuchung über die Funktionsfähigkeit statischer Dichtungen auch unterhalb der Glasübergangstemperatur
- Entwicklung eines neuen vereinfachten Prüfverfahrens als Alternative zum Druckverformungsrest in der Kälte
- Untersuchungen zur Abhängigkeit der Dichtungsversagenstemperatur vom Verpressgrad
- Ableitung von Aussagen mit dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip zum Verhalten dynamischer Dichtungen

AKULICHEV, Anton G.; **ECHTERMEYER**, A.T. und **PERSSON**, Bo: **Interfacial leakage of elastomer seals at low temperatures** in: International Journal of Pressure Vessels and Piping, December, 2017, Artikel online verfügbar (zuletzt aufgerufen am 15.07.2021): https://www.researchgate.net/publication/321483363_Interfacial_leakage_of_elastomer_seals_at_low_temperatures

- Sehr gute und umfangreiche Literaturliste, welche auch ältere wichtige Fachartikel zum Thema enthält

SPETZ, Göran: **Review of test methods for determination of low-temperature properties of elastomers** in: Polymer Testing, Volume 9, Issue 1, 1990, S. 27-37, Artikel online frei verfügbar (zuletzt aufgerufen am 15.07.2021): <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014294189090046G>

- Trotz des Alters des Artikels kompakter Überblick über die Thematik der Prüfmethode zum Kälteverhalten
- Der Autor ist sehr erfahren im Bereich der praktischen Elastomerprüfung

Link zu einem aktuelleren Artikel des gleichen Autors zu ähnlicher Thematik:

SPETZ, Göran: **Developments in Low Temperature Testing of Rubber Materials**, 2nd edition, Nov. 2010, Elastocon AB, Schweden
<https://www.elastocon.com/images/pdf/technical-reports/r-low-temperature-testing.pdf>

OMNES, Benoit und **HEUILLET**, P.: **Leak tightness of elastomeric seal at low temperature: Experimental and FEM-simulation** in: Constitutive Models for Rubber IX, S.609-614, Juli 2015, Kurzinformation auf der Webseite des Verlages (zuletzt aufgerufen am 15.07.2021): <https://www.taylorfrancis.com/chapters/edit/10.1201/b18701-108/leak-tightness-elastomeric-seal-low-temperature-experimental-fem-simulation-omnes-heuillet>

BUKHINA, M.F. und KURLYAND, S.K.: Low-Temperature Behaviour of Elastomers (Buchserie: New Concepts in Polymer Science), VSP, Leiden Boston, 2007

Dieser Artikel erscheint in einer Kurzfassung in der Zeitschrift DICHT!, Ausgabe 03/2021.

Link zu den Digitalausgaben dieser Zeitschrift:

<https://dichtdigital.isgatec.com/de/profiles/1d1042c9c353/editions>

O RING

PRÜFLABOR

RICHTER

O-Ring Prüflabor Richter GmbH
Kleinbottwarer Str. 1
71723 Großbottwar

Telefon 07148 / 16602-0
Fax 07148 / 16602-299
info@o-ring-prueflabor.de
www.o-ring-prueflabor.de

Geschäftsführer: Dipl.-Ing.
Bernhard und Timo Richter
Ust-ID-Nr. DE 277600966
Steuer-Nr. 71342/02407 FA LB

Sitz der Gesellschaft:
Großbottwar
Amtsgericht Stuttgart
HRB 737482

Volksbank Ludwigsburg
IBAN DE96 6049 0150 0820 5810 03
SWIFT GENODES1LBG
